

MDEA/DEA 脱硫脱碳混合溶液在长庆气区的应用

李亚萍¹ 赵玉君¹ 呼延念超¹ 杨鹏² 陈强² 王遇冬¹

1. 中国石油长庆油田公司科技工程有限责任公司 2. 中国石油长庆油田公司第一采气厂

李亚萍等. MDEA/DEA 脱硫脱碳混合溶液在长庆气区的应用. 天然气工业, 2009, 29(10): 107-110.

摘要 随着长庆气区靖边等气田的不断开发, 其天然气气质发生了较大变化, 其中 H_2S 含量上升到 $1\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$, CO_2 体积分数上升到 $4.5\% \sim 6.0\%$, 原天然气净化工艺采用的单一 MDEA 溶液已不能满足天然气脱硫脱碳需要。为此, 开展了不同体积比 MDEA/DEA 混合醇胺溶液脱硫脱碳试验。试验结果显示: 在相同的试验条件下, 溶液中总胺为 40% (质量分数), DEA 与 MDEA 体积比为 $1:6$ 配比制成的混合溶液其 H_2S 和 CO_2 负荷最高, 溶液的脱硫脱碳性能最好。继而在 4 套生产装置进行了推广应用。结论表明: 应用 MDEA/DEA 混合溶液对低含硫、高含碳的天然气进行净化处理, 溶液酸气负荷较高, 脱硫、脱碳性能较好, 腐蚀性小, 天然气净化装置运行平稳, 节能效果好, 经济适用。

关键词 气田 酸性天然气 高含硫 高含碳 混合醇胺溶液 脱硫脱碳 酸气负荷 节能

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2009.010.033

1 天然气脱硫脱碳溶液的发展

1.1 最初采用 MDEA 溶液脱硫

中国石油长庆油田公司所辖靖边气田在开发建设初期天然气中的 H_2S 含量平均为 $500\ \text{mg}/\text{m}^3$, CO_2 体积分数平均为 3.025% , 因此, 1997 年建设的长庆第一天然气净化厂 (以下简称一厂) 有 5 套并联运行的 MDEA 溶液脱硫装置, 单套装置处理能力为 $200 \times 10^4\ \text{m}^3/\text{d}$, 其工艺流程如图 1 所示。

投运初期这 5 套装置运行平稳, 实际能耗均在

设计参数范围之内, 商品气气质符合现行国家标准 GB 17820—1999《天然气》规定的 II 类气质指标。但随着气田不断开发, 该气田天然气中 H_2S 含量上升到 $1\ 000\ \text{mg}/\text{m}^3$, CO_2 体积分数上升到 $4.5\% \sim 6.0\%$ 。因此, 这些装置按原设计条件运行时, 在保证商品气中 H_2S 含量小于 $20\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的前提下, 其 CO_2 体积分数仍介于 $3.5\% \sim 4.0\%$, 超过国家标准规定的商品气中 CO_2 体积分数小于等于 3.0% 的指标。为此, 必须采取措施尽快解决^[1]。

此外, 继靖边气田之后开发建设的乌审旗气田

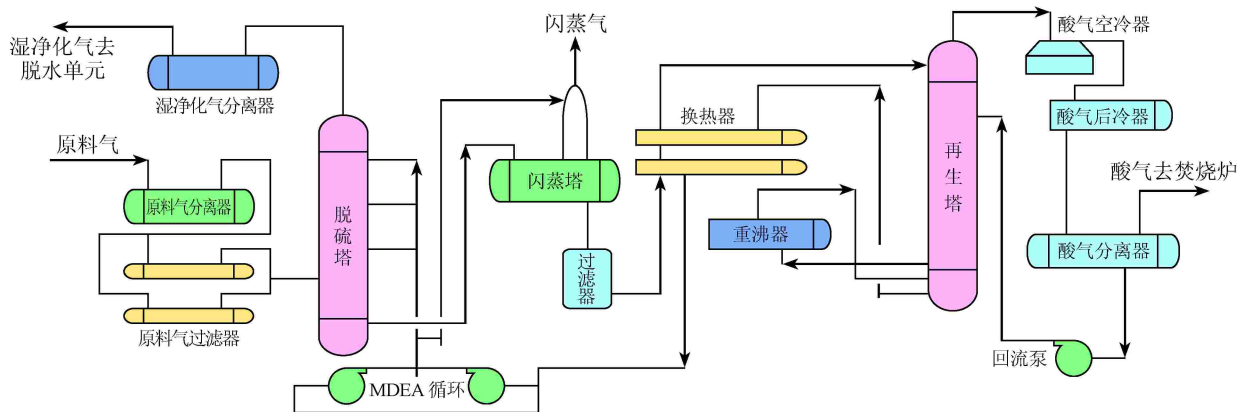


图 1 $200 \times 10^4\ \text{m}^3/\text{d}$ 脱硫装置工艺流程示意图

作者简介 李亚萍, 女, 1976 年生, 工程师, 现从事石油天然气处理技术研究及设计工作。地址: (710018) 陕西省西安市未央路 151 号长庆大厦。电话: (029) 86597733, 15129563516。E-mail: 171251661@qq.com

天然气中的 H_2S 和 CO_2 含量也与靖边气田现状相近,故在 2001 年建成的长庆第二天然气净化厂(以下简称二厂)有 2 套并联运行的脱硫脱碳装置,单套装置处理能力为 $375 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,其工艺流程与图 1 基本相同,仍采用 MDEA 溶液。投产后虽然净化气中 H_2S 和 CO_2 含量符合 GB 17820—1999《天然气》规定的 II 类气质指标,但是溶液循环量和能耗较高^[2]。

1.2 改用混合醇胺溶液进行脱硫脱碳试验

针对上述问题,提出以下解决方案:

1)提高一厂脱硫装置 MDEA 溶液循环量。但如采取此措施,则装置原有设备基本上都不能满足要求,需要进行大规模调整和更换,而且随着 MDEA 溶液循环量增大,装置的电、汽、水耗量均会增大,故难度较大。

2)针对靖边和乌审旗气田天然气中 CO_2 含量高的情况,以 MDEA 溶液为主剂,筛选一种脱硫脱碳性能较好、酸气负荷较高而且经济适用的混合醇胺溶液,从而降低装置改造投资,并使装置在较低能耗下脱硫脱碳,保证商品气气质符合规定指标。

由于后者切实可行,故在 2000 年开始开展了 MDEA 与 DEA 混合溶液脱硫脱碳工艺的研究。

2 MDEA/DEA 混合溶液脱硫脱碳试验

2.1 采用 MDEA/DEA 混合醇胺溶液的目的

在天然气常规脱硫脱碳溶液中,DEA 是腐蚀性较 MEA 弱、酸气负荷较高、溶液循环量、投资和操作费用都较低但却无选择性的脱硫脱碳溶剂。MDEA 虽然是选择性脱硫溶剂,但因与 CO_2 生成碳酸盐的反应热较小,故再生时需要的热量较少,适用于做大量脱除 CO_2 的配方溶液主剂^[3]。因此,决定选用 MDEA 与 DEA 混合溶液。

在 MDEA 溶液中加入一定量的 DEA 后,不仅 DEA 自身与 CO_2 反应生成氨基甲酸盐,其反应速率远高于 MDEA 与 CO_2 反应生成碳酸盐的反应速率,而且据文献报道,在混合醇胺溶液体系中按“穿梭”

机理进行反应,即 DEA 在相界面吸收 CO_2 生成氨基甲酸盐,进入液相后将 CO_2 传递给 MDEA,“再生”了的 DEA 又至界面,如此在界面和液相本体间穿梭传递 CO_2 。此外,对于含 DEA 的混合溶液,由于平衡气相具有较低的 H_2S 和 CO_2 分压,因而可保证商品气的净化度和装置的经济运行^[4]。MDEA 和 DEA 主要设计参数见表 1。

表 1 MDEA、DEA 主要设计参数^[5]表

| 溶剂名称 | DEA | MDEA |
|-----------------|-----------|----------|
| 溶液质量浓度(%) | 25~35 | 40~50 |
| 溶液再生温度(°C) | 110~121 | 110~127 |
| 富液酸气负荷(mol/mol) | 0.35~0.65 | 0.2~0.55 |

2.2 MDEA/DEA 混合醇胺溶液脱硫脱碳试验^[6]

采用不同配比的 MDEA/DEA 混合醇胺溶液在室内和现场进行了一系列脱硫脱碳试验。

在现场模拟实验的基础上,测定了不同浓度 MDEA/DEA 混合溶液的酸气负荷^[7]。结果表明,混合溶液质量分数在 40%~45% 时酸气负荷较为稳定。

2002 年 11 月开始在二厂 2 号脱硫脱碳装置上进行 MDEA/DEA 混合溶液现场应用试验,并以第一套脱硫脱碳装置采用 MDEA 溶液作为对比。试验中控制两套装置胺液质量分数为 40% 左右,其中 2 号装置的 DEA 质量分数为 4.38%,装置运行压力均为 4.90 MPa。试验数据见表 2。

由表 2 可以看出:MDEA/DEA 混合溶液比 MDEA 溶液有更强的脱碳能力,前者 CO_2 脱除率平均高出 12.37%,酸气负荷高出 22.2%;原料气质基本相同,处理气量为 $400 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 时,在保证净化气质合格的前提下,采用 MDEA/DEA 混合溶液比采用 MDEA 溶液的循环量平均低 45.32 m^3/h ,或 MDEA/DEA 混合溶液的循环量是 MDEA 溶液的 63.85%。

总之,现场试验表明:MDEA/DEA 混合溶液可以满足靖边气田等天然气中 CO_2 、 H_2S 含量上升所

表 2 MDEA/DEA 混合溶液与 MDEA 溶液现场试验数据表

| 溶液 | 处理气量 ($10^4 \text{ m}^3/\text{d}$) | 溶液 循环量 (m^3/h) | 原料气 | | 净化气 | | 溶液酸 气负荷 (mol/mol) | CO_2 脱除率 (%) |
|----------|---|--|---|--------------------|---|--------------------|-------------------------|----------------------|
| | | | H_2S 含量 (mg/m^3) | CO_2 体积 分数(%) | H_2S 含量 (mg/m^3) | CO_2 体积 分数(%) | | |
| MDEA | 186.948 9 | 70.32 | 754.4 | 5.83 | 1.38 | 2.53 | 0.18 | 56.62 |
| MDEA/DEA | 187.339 5 | 69.57 | 1 304.0 | 5.59 | 2.15 | 1.73 | 0.22 | 68.99 |
| MDEA | 389.84 | 125.35 | 895.0 | 5.52 | 1.36 | 2.72 | 0.25 | 50.66 |
| MDEA/DEA | 393.37 | 80.03 | 767.3 | 5.51 | 8.53 | 2.68 | 0.29 | 51.36 |

引起的净化气质量问题,故适于用作靖边气田等低含硫、高含碳天然气的脱硫脱碳溶液。

3 MDEA/DEA 混合溶液在现场的应用

目前二厂有两套 $375 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的脱硫脱碳装置、一厂有一套 $400 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ (设计即采用混合溶液)和一套 $200 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的脱硫脱碳装置在使用 MDEA/DEA 混合溶液,最大处理能力为 $45 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 。现将 MDEA/DEA 混合溶液近年来的应用情况介绍如下。

3.1 二厂脱硫脱碳装置

二厂 2 号脱硫脱碳装置于 2002 年 11 月开始使用 MDEA/DEA 混合溶液,1 号脱硫脱碳装置于 2004 年开始使用 MDEA/DEA 混合溶液。

3.1.1 满负荷性能考核

2003 年 9 月 19~21 日对 2 号脱硫脱碳装置进行了满负荷性能考核,考核期间设备运行正常,自控系统稳定可靠,原料气中 H_2S 含量平均为 $977 \text{ mg}/\text{m}^3$, CO_2 体积分数为 5.60% ,DEA 质量分数约为 4.10% ,胺液质量分数约为 40% 时,净化气中 H_2S 含量平均为 $0.40 \text{ mg}/\text{m}^3$, CO_2 体积分数为 2.95% ,均符合外输商品气要求。

3.1.2 正常运行情况

2 号脱硫脱碳装置通过满负荷性能测试后,自 2004 年以来运行情况基本稳定。对该装置某一年运行数据进行了整理分析,结果见表 3。

由表 3 可知,该装置年运行时间接近 $8\,000 \text{ h}$,采用 MDEA/DEA 混合溶液后脱碳能力大大提高,当原料气处理量小于 $350 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,原料气中的 H_2S 含量平均为 $762 \text{ mg}/\text{m}^3$, CO_2 体积分数平均为 5.34% ,溶液循环量为 $78 \text{ m}^3/\text{h}$ (原设计值是 $150 \text{ m}^3/\text{h}$) 时净化气中 H_2S 、 CO_2 含量均符合质量要求, H_2S 、 CO_2 平均脱除率高于设计值,从而大大节约了装置用电量和再生蒸气量。

3.2 一厂 $200 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 脱硫脱碳装置

最初建设的 5 套脱硫装置由于原料气气质的变

化,净化气中 CO_2 含量已不能符合质量要求。为此,在 2005 年对 3 号脱硫装置在保证装置平稳运行的前提下,进行了两台溶液循环泵并联时最大脱碳能力的试验。

实验结果表明:

1) 该脱硫装置在使用 MDEA 溶液时最大处理能力为 $80 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$;使用 MDEA/DEA 混合溶液后,单台溶液循环泵运行时最大处理能力为 $120 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,两台溶液循环泵运行时,最大处理能力为 $150 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。当处理气量高于 $150 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 时,净化气中 CO_2 体积分数则大于 3% 。但是,当此净化气与该厂已建的 $400 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 脱硫脱碳装置净化气混合后,即可符合现行国家标准 GB 17820—1999《天然气》规定的 II 类气质指标。

2) 在气液比无明显变化时, CO_2 脱除率随混合溶液中 DEA 浓度的增加而升高,随 DEA 浓度的降低而减少。

3) 两台溶液循环泵并联运行时,脱硫塔、重沸器等设备均在设计参数范围内平稳运行,但是贫富液换热器、再生塔、酸气分离器、胺液循环泵及其出口管线等设备已经超负荷运行,不能满足生产要求。因此,在装置未进行相应改造的情况下,不建议双泵并联运行。

该脱硫装置在使用 MDEA/DEA 混合溶液时,应控制溶液循环量不高于 $18 \text{ m}^3/\text{h}$,胺液质量分数在 45% (DEA 质量分数为 4%),气液比为 2 500 左右。近 4 年来该装置运行平稳,净化气中 CO_2 体积分数平均为 3.55% (2004 年平均为 3.89%)。

此外,还对一厂 $400 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 脱硫脱碳装置的满负荷性能进行了考核,并对其正常运行数据进行了整理分析。

3.3 使用 MDEA/DEA 混合溶液的技术经济分析

对二厂脱硫脱碳装置使用 MDEA/DEA 混合溶液前后的运行情况进行分析,其对比结果见表 4。

由表 4 可知:

1) 装置满负荷运行时,在原料气气质基本相同并

表 3 二厂第二套脱硫脱碳装置某年运行情况表

| 运行情况 | 运行时间 (h) | 处理气量 ($10^4 \text{ m}^3/\text{d}$) | MDEA 循环量 (m^3/h) | 原料气 | | 汽提量 (m^3/d) | 净化气 | | H_2S 脱除率 (%) | CO_2 脱除率 (%) |
|------|-------------|---|--|---|----------------------------|----------------------------------|---|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| | | | | H_2S 含量 (mg/m^3) | CO_2 体 积分数 (%) | | H_2S 含量 (mg/m^3) | CO_2 体 积分数 (%) | | |
| 设计值 | 8 000/a | 375 | 150 | 920 | 5.321 | 528 | ≤ 20 | ≤ 3.0 | 97.8 | 43.6 |
| 实际运行 | 7 687/a | 291 | 78 | 762 | 5.340 | 546 | 5 | 2.9 | 99.0 | 50.0 |

注:DEA 质量分数为 3.25% 左右,胺液质量分数为 40% 左右。

表4 MDEA/DEA混合溶液与MDEA溶液脱硫脱碳技术经济对比表

| 溶液 | 处理气量 (10 ⁴ m ³ /d) | 循环量 (m ³ /h) | 原料气 | | 净化气 | | 循环泵 耗电量 (kW/d) | 再生用 蒸气量 (t/d) |
|----------------|---|----------------------------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|----------------------|---------------------|
| | | | H ₂ S含量 (mg/m ³) | CO ₂ 体积 分数(%) | H ₂ S含量 (mg/m ³) | CO ₂ 体积 分数(%) | | |
| MDEA+DEA 与 DEA | 391.01 | 82.74 | 756.05 | 5.53 | 8.05 | 2.76 | 6 509.43 | 343.02 |
| MDEA | 391.89 | 128.23 | 793.85 | 5.59 | 2.34 | 2.76 | 9 901.86 | 403.15 |

保证净化气气质合格的前提下, MDEA/DEA混合溶液所需的溶液循环量比MDEA溶液低45.49 m³/h。

2)当处理气量为400×10⁴ m³/d使用MDEA与DEA混合溶液时,每天可节电约3 400 kW,节约蒸气约60 t。

3.4 腐蚀情况

3.4.1 室内实验

由于DEA是伯胺,在运行过程中较MDEA腐蚀性强,故在混合溶液进行现场试验之前,需在室内测定溶液的腐蚀速率。

实验室内进行了MDEA溶液和MDEA与DEA混合溶液的腐蚀对比实验。不同浓度的溶液内挂片2~3个,恒温60℃,挂片时间为240 h。测定结果为:MDEA/DEA混合溶液的腐蚀速率为0.001 8 mm/a, MDEA溶液的腐蚀速率为0.001 3 mm/a, MDEA与DEA混合溶液的腐蚀速率较MDEA溶液的腐蚀速率偏大一些,但小于国家标准规定的0.05 mm/a指标^[8]。

3.4.2 现场运行情况

现场使用MDEA溶液时脱硫塔的平均腐蚀速率为0.357 mm/a,再生塔的平均腐蚀速率为0.166 mm/a;使用DEA/MDEA混合溶液时脱硫塔的平均腐蚀速率为0.267 mm/a,再生塔的平均腐蚀速率为0.203 mm/a。参照金属耐腐蚀标准^[5],使用两种溶液的设备腐蚀速率均为二级,在正常范围内,设备服役状态良好。

4 结论及建议

1)MDEA/DEA混合溶液适应于靖边气田等低含硫、高含碳天然气脱硫脱碳,净化气气质符合现行国家标准GB 17820—1999《天然气》规定的Ⅱ类气质指标。

2)当处理气量为400×10⁴ m³/d使用MDEA/DEA混合溶液时,每天可节电约3 400 kW,节约蒸气60 t,其单位净化能耗指标为MDEA溶液的83.31%,净化1×10⁴ m³天然气可节约生产成本29.1万元左右,故具有良好的经济效益。

3)由于MDEA/DEA混合溶液脱碳为放热反应,因此增加了下游的脱水装置的脱水负荷,故建议脱水装置贫液冷却器采用套管式换热器以保证冷却效果。

4)MDEA/DEA混合溶液腐蚀性能小,有利用装置安全平稳运行。

参 考 文 献

- [1]熊钢,印敬,李静,等.原料天然气条件变化后脱硫装置适应性分析的方法[J].石油与天然气化工,2008,37(1):38-41.
- [2]师彦俊.低浓度酸性气回收处理控制难点与对策[J].石油与天然气化工,2008,37(6):483-486.
- [3]王遇冬.天然气处理原理与工艺[M].北京:中国石化出版社,2007.
- [4]王开岳.天然气净化工艺[M].北京:石油工业出版社,2005.
- [5]GPSA.Engineering data book [M].12th ed.Tulsa:GP-SA,2004.
- [6]刘峰,李曙华,赵玉君.MDEA、DEA混合溶液在长庆油田的使用评估[J].石油仪器,2006,20(3):81-82.
- [7]党晓峰,李永军,赫小云,等.酸气负荷对脱硫脱碳装置平稳运行的影响分析[J].天然气工业,2008,28(增刊B):142-144.
- [8]武汉材料保护研究所.GB/T 6461—2002金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级[S].北京:中国标准出版社,2003.

(修改回稿日期 2009-08-05 编辑 何明)